

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065323 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/043**, F27B 7/00, F27D 1/00, B22D 41/02
- (74) Anwälte: **BECKER, Thomas, U. usw.**; Becker, Müller, Berkenbrink, Turmstrasse 22, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013823
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2003 (06.12.2003) ✓
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 01 881.6 17. Januar 2003 (17.01.2003) DE ✓
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **REFRACTORY INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG** [AT/AT]; Wienerbergstrasse 11, A-1100 Wien (AT). ✓
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **EDER, Johann** [AT/AT]; Ferdinand-Hanuschstrasse 45, A-8700 Leoben (AT). **NEUBÖCK, Rainer** [AT/AT]; Raimundgasse 6, A-8010 Graz (AT). ✓
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BATCH FOR PRODUCING A REFRACTORY CERAMIC SHAPED BODY, SHAPED BODY MADE THEREFROM, AND A USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERSATZ ZUR HERSTELLUNG EINES FEUERFESTEN KERAMISCHEN FORMKÖRPERS, DARAUS GEBILDETER FORMKÖRPER UND EINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a batch for producing a refractory ceramic shaped body, to an unfired or fired shaped body, which is made from the batch, and to a possible use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, einen aus dem Versatz gebildeten ungebrannten beziehungsweise gebrannten Formkörper sowie eine Verwendungsmöglichkeit.

WO 2004/065323 A1

- 1 -

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen
Formkörpers, daraus gebildeter Formkörper und
eine Verwendung

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, einen aus dem Versatz gebildeten ungebrannten beziehungsweise gebrannten Formkörper sowie eine Verwendungsmöglichkeit.

Feuerfeste keramische Produkte werden beispielsweise in basische und nicht basische Erzeugnisse unterteilt. Zu den basischen Produkten zählen solche auf Basis von MgO (Magnesia), wie Magnesia- oder Magnesia-Chromit-Erzeugnisse.

- 2 -

Derartige, insbesondere rein magnesitische Sorten zeigen eine gute Verschleißbeständigkeit, häufig jedoch ein unbefriedigendes Infiltrationsverhalten gegenüber metallurgischen Schlacken, wie sie zum Beispiel bei Verfahren zur Herstellung von Edelstahl typisch sind. Solche Verfahren sind als AOD (= argon-oxygen-decarb-Verfahren) oder VOD (= vacuum-oxygen-decarburization-Verfahren) bekannt. Auch das Abplatzverhalten ist unbefriedigend.

Neben diesen rein magnesitischen Sorten sind gebrannte (auch kohlenstoffgebundene) Steine bekannt, die zumindest einen erheblichen Anteil an Dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ in gebrannter Form enthalten. Je nach Lagerstätte schwankt der Gehalt an MgO beziehungsweise CaO des Dolomits. Er liegt größenordnungsmäßig bei 60 Gew.-% CaO und 40 Gew.-% MgO. Als Nebenbestandteile findet man SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO (< 3 Gew.-%) in Form ihrer Calciumverbindungen. Routschka „Feuerfeste Werkstoffe“ (ISBN 3-8027-3144-1), Abschnitt 4.2.6.1 lässt sich ein typischer SiO_2 -Gehalt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, ein typischer Fe_2O_3 -Gehalt von 0,5 bis 1,0 Gew.-% und ein typischer Al_2O_3 -Gehalt von 0,2 bis 0,8 Gew.-% entnehmen.

Je nachdem, ob die Versätze ausschließlich aus Dolomit oder überwiegend aus Dolomit (neben Magnesiazusätzen) bestehen, werden die daraus gebildeten Formteile als Dolomit- oder Magdol-Produkte bezeichnet. Dolomit als Versatzkomponente bedeutet jeweils gebrannter Dolomit beziehungsweise Sinterdolomit, also CaO + MgO-haltige Komponenten.

- 3 -

Der Verschleiß eines Dolomit- bzw. Magdol-Steins ist deutlich höher als bei einem reinen Magnesiastein. Solche CaO + MgO-haltige Formteile weisen jedoch eine deutlich geringere Infiltrationsneigung auf und platzen weniger ab.

In der DE 100 10 918 A1 wird ein Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers offenbart, der folgende, eigenständige Komponenten umfasst:

- a) 80 bis 97 Gew.-% Schmelzmagnesit, Sintermagnesit oder Mischungen daraus mit einem MgO-Gehalt > 93 Gew.-% und einer Korngröße < 8 mm,
- b) 3 bis 20 Gew.-% CaO in einer Kornfraktion < 1 mm.

Wesentlicher Aspekt ist, dass das Calciumoxid als eigenständige Komponente der magnesitischen Hauptkomponente zugegeben wird.

Die aus diesem Versatz gebildeten Formteile stellen quasi einen Kompromiss zwischen den bekannten Magnesia- und Magdol-Erzeugnissen dar. Bei der Anwendung entsprechender Erzeugnisse wird die erwartete Verbesserung der Verschleißbeständigkeit und die geringere Infiltrationsneigung erreicht; es kann jedoch zu Abplatzungen kommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die aus der DE 100 10 918 A1 bekannten Formkörper hinsichtlich ihrer Abplatzneigung zu verbessern, ohne auf die guten Verschleiß- und Korrosionseigenschaften (wie bei rein magnesitischen Formkörpern) und Infiltrationsbeständigkeit verzichten zu müssen.

- 4 -

Dabei geht die Erfindung von folgender Überlegung aus: Die dem Feuer (der Schmelze) zugewandte Seite eines feuerfesten keramischen Formteils ist im besonderen Maße abplatzgefährdet. Diese Seite ist den höchsten Temperaturen ausgesetzt (teilweise über 1.700°C). Ziel der Entwicklung war es, die Produkteigenschaften hinsichtlich ihres Druckerweichens (gemäß DIN-EN 993-8, 1997) zu verbessern und das Gefüge flexibler zu machen. Dies wird durch folgende Maßnahmen erreicht. Es werden geringe Anteile an Schmelzphasen zugelassen, ohne die Feuerfestigkeit nachteilig zu beeinflussen. Auf diese Weise kann die thermische Dehnung insbesondere des MgO kompensiert werden. Thermomechanische Spannungen werden vermieden. Abplatzungen (sogenanntes „spalling“) können verhindert oder zumindest reduziert werden.

Die Erfindung rückt deshalb von der Lehre der DE 100 10 918 A1 ab, CaO als eigenständige Komponente in höchster Reinheit dem Versatz zuzufügen. Vielmehr wird gezielt eine CaO-haltige Komponente im Versatz eingesetzt, die verschiedene Fremdoxide in den Versatz einbringen kann, beispielsweise Fe_2O_3 . Auf diese Weise wird beim Brennen eines aus dem Versatz hergestellten Formteils als Nebenphase unter anderem Dicalciumferrit gebildet. Dicalciumferrit verleiht dem Formteil bei höheren Temperaturen (Einsatztemperatur) eine gewisse Gefügeelastizität, so dass Spannungen besser aufgenommen beziehungsweise abgebaut werden können. Eisenoxid wirkt außerdem beim Steinbrand als Mineralisator.

- 5 -

Der Eisenoxidgehalt (im Versatz) kann erfindungsgemäß zwischen 1 und 8 Gew.-% liegen.

Die Erfindung rückt also bewusst von den Vorgaben im Stand der Technik ab, möglichst wenig Fe_2O_3 , in jedem Fall $< 1,0$ Gew.-%, im Versatz zu berücksichtigen.

Eine Möglichkeit, den Fe_2O_3 -Gehalt einzustellen, ist beispielsweise die Verwendung von eisenoxidreichem Dolomit. Dadurch wird gleichzeitig ein MgO-Anteil in den Versatz eingebracht. Ein weiterer Anteil an MgO wird durch eine rein magnesitische Komponente, beispielsweise Schmelzmagnesia oder Sintermagnesia bereitgestellt.

Ein weiteres wesentliches Unterscheidungskriterium zum Versatz gemäß DE 100 10 918 A1 liegt in der Auswahl der Korngrößen für die einzelnen Komponenten. Während im Stand der Technik die CaO-haltige Komponente in einer Kornfraktion < 1 mm eingesetzt werden soll, können bei der Erfindung sowohl die MgO- als auch die CaO-haltigen Komponenten im Versatz in einer Korngröße < 8 mm vorliegen. Die CaO-haltige Komponente kann nach einer Ausführungsform eine Korngröße > 2 mm und/oder < 5 mm aufweisen. Dies schließt es nicht aus, dass auch eine CaO-haltige Komponente oder CaO-Fraktion mit einem Feinkornanteil < 1 mm oder sogar $< 0,3$ mm eingesetzt wird. Dieser kann unabhängig von der Grobkomponente (> 2 mm) Bestandteil des Versatzes sein.

Für die MgO-haltige Komponente, soweit sie nicht als Dolomit bereits erfasst ist, liegen die Korngrößen vor allem im Bereich < 4 mm. Beispielsweise können 1/5 bis 1/2 dieser MgO-Komponente $< 0,3$ mm sein, der Rest $> 0,3$ mm.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, der mindestens je eine MgO- und CaO-haltige Komponente in einer Korngröße < 8 mm umfasst und folgende Oxidanalyse aufweist:

- a) 50 bis 90 Gew.-% MgO,
- b) 8 bis 40 Gew.-% CaO,
- c) 1 bis 8 Gew.-% Fe_2O_3 ,
- d) bis zu 10 Gew.-% Sonstige.

Die Summe von a) bis d) soll 100 Gew.-% ergeben. Ein etwaiges Bindemittel, Wasser etc. wird separat berechnet.

Die aus diesem Versatz gebildeten Formteile lassen sich als Magnesiaerzeugnisse klassifizieren, die CaO- und Fe_2O_3 -haltige Zusätze aus dem Versatz umfassen, wobei diese Zusätze dem gebrannten Produkt Eigenschaften verleihen, die bisher nur mit hoch CaO-haltigen Produkten erreicht werden konnten. Weiter lassen sich mit Formteilen aus diesem Versatz hervorragende Korrosionseigenschaften wie bei reinen Magnesiasteinen erreichen. Diese Eigenschaften sind verknüpft mit einer guten Infiltrationsbeständigkeit sowie verbesserter Gefügeelastizität, wie sie bisher nur bei rein dolomitischen Formkörpern bekannt waren. Formkörper sind alle geformten Teile wie Steine, Platten, Ringe etc.

Das beiliegende Bild ist ein Anschliff eines erfindungsgemäßen Steins mit der angegebenen Vergrößerung.

Das Steingefüge wird bestimmt von groben dolomitischen Körnern (1) mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von ca. 3 Gew.-%.

Zwischen diesen groben (im Anschliff: dunklen) Körnern

- 7 -

sind die im Vergleich kleineren MgO-Körner zu erkennen (2), zwischen denen MgO-CaO-Schmelzzusätze (3) zu erkennen sind.

Das dargestellte Produkt, welches bei 1.550° C gebrannt wurde, besitzt folgende Eigenschaftswerte:

Rohdichte	DIN-EN 993-1: 1995	g/cm ³	3,05
Offene Porosität	DIN-EN 993-1: 1995	Vol.-%	13
Gasdurchlässigkeit	DIN-EN 993-4: 1995	nPm	4
Kaltdruckfestigkeit	DIN-EN 993-5: 1998	MPa	70
Druckerweichen T _{0,5}	DIN-EN 993-8: 1997	°C	1650

Ein Versatzbeispiel ist:

Sintermagnesia ¹⁾ (0,3 - 4 mm)	33 Gew.-%
Sintermagnesia ¹⁾ (< 0,3 mm)	12 Gew.-%
CaO+MgO-Sintermaterial ²⁾ (2 bis 5 mm)	35 Gew.-%
CaO+MgO-Schmelzmaterial (< 0,3 mm)	20 Gew.-%

¹⁾ mit 96 Gew.-% MgO

²⁾ mit 41 Gew.-% CaO und 3,8 Gew.-% Fe₂O₃.

Der Gesamtgehalt an MgO beträgt ca. 71 Gew.-%, der Gesamtgehalt an CaO ca. 26 Gew.-%, der Gesamtgehalt an Fe₂O₃ ca. 1,6 Gew.-%.

Die aus dieser Werkstoffmischung (Versatz) bei 1.400° C gebrannten Steine zeigen einen Wert T_{0,5} von 1.520° C und einen guten Abplatzwiderstand.

- 8 -

Wie bereits ausgeführt, kann die MgO-haltige Komponente beispielsweise aus Sintermagnesia in einer Kornfraktion < 5 mm bestehen. Ein Teil des MgO wird durch ein Grobkorn aus Sinterdolomit in einer Fraktion 2 bis 8 mm bereitgestellt.

Der MgO- und CaO-Anteil kann auch über ein sogenanntes MgO + CaO-Schmelzmaterial (co-smelter) in den Versatz eingebracht werden [(3) im Anschliffbild].

Soweit keine Sinterdolomite zur Verfügung stehen, um den erforderlichen Fe_2O_3 -Anteil im Versatz zu erreichen, kann das Eisenoxid durch Fremdkomponenten beigemischt werden, beispielsweise in Form von Zunder.

Der Eisenoxidgehalt wird in der Regel > 1,4 Gew.-% betragen, beispielsweise 1,5 bis 2 Gew.-%, er kann aber auch auf Werte > 2 Gew.-%, beispielsweise 2 bis 4 Gew.-% eingestellt werden, wobei häufig eine Obergrenze von 3 Gew.-% genügen wird, um die gewünschte Gefügeflextibilität zu erreichen. Die Gefügeflextibilität lässt sich auch wie folgt kennzeichnen:

Die Druckerweichungsprüfung gemäß DIN EN 993-8 (1997) ergibt $T_{0,5}$ -Werte zwischen 1.400° C und 1.700° C, wobei Werte zwischen 1.500° C und 1.650° C günstig sind.

Die weiteren Fremdoxide wie Al_2O_3 , MnO und SiO_2 können auf Werte von jeweils < 2 oder < 1 Gew.-% eingestellt werden.

Die MgO-haltige Komponente, soweit sie als rein magnetische Komponente eingebracht wird, sollte einen Reinheitsgrad von > 90 Gew.-%, insbesondere > 95 Gew.-% aufweisen.

- 9 -

Die mittlere Korngröße (d_{50}) der CaO-haltigen Komponente kann größer als die mittlere Korngröße (d_{50}) der MgO-haltigen Komponente gewählt werden, wobei die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-%, insbesondere > 95 Gew.-% gemeint ist.

Das vorgenannte Verhältnis gilt nach einer Ausführungsform auch bezüglich einer Korngröße von jeweils „ d_{95} “.

Innerhalb der angegebenen Oxidanalyse lassen sich unter Verwendung der genannten MgO- und CaO-haltigen Komponenten ungebrannte keramische Formkörper herstellen, wobei in der Regel ein Bindemittel dem Versatz zugemischt wird. Das Bindemittel kann zum Beispiel ein kohlenstoffhaltiges temporäres Bindemittel wie Paraffin sein.

Aus diesem ungebrannten Erzeugnis kann unmittelbar ein gebrannter Formkörper hergestellt werden, wobei der Brennvorgang in einem üblichen Ofen bei Temperaturen über 1.400°C erfolgt.

Die Versatzkomponenten, ihre Korngröße sowie die Brenntemperatur lassen sich so auswählen, dass der gebrannte Formkörper eine Rohdichte $> 3\text{ g/cm}^3$ aufweist. Aus der Rohdichte resultiert eine relativ geringe offene Porosität, die nach einer Ausführungsform mit < 14 Vol.-% angegeben wird, wobei Werte $< 13,5$ oder < 13 Vol.-% angestrebt werden.

Die Porosität und Rohdichte ist für die erforderliche Infiltrationsbeständigkeit verantwortlich. Die Erzeugnisse besitzen gute Abplatzbeständigkeit und hohen Korrosionswiderstand. Sie eignen sich auch für schwierige

- 10 -

Einsatzgebiete bei der Stahlerzeugung sowie in Drehrohröfen, zum Beispiel zur Zementherstellung. Dabei kann der Gehalt an Fe_2O_3 auch über 4 Gew.-% liegen, zum Beispiel 6 oder 8 Gew.-%, womit bei geringeren Anwendungstemperaturen die Gefügeflextibilität noch weiter erhöht wird.

- 11 -

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen
Formkörpers, daraus gebildeter Formkörper und
eine Verwendung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, der mindestens je eine MgO- und CaO-haltige Komponente in einer Korngröße < 8 mm umfasst und folgende Oxidanalyse aufweist:
 - a) 50 bis 90 Gew.-% MgO,
 - b) 8 bis 40 Gew.-% CaO,
 - c) 1 bis 8 Gew.-% Fe₂O₃,
 - d) bis zu 10 Gew.-% Sonstige.wobei die Summe von a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.
2. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße > 2 mm aufweist.
3. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße < 5 mm aufweist.

- 12 -

4. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine MgO-haltige Komponente einen Reinheitsgrad von > 90 Gew.-% MgO aufweist.
5. Versatz nach Anspruch 4, bei dem die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% eine Korngröße < 5 mm aufweist.
6. Versatz nach Anspruch 4, bei dem die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% eine Kornfraktion < 2 mm aufweist.
7. Versatz nach Anspruch 4, bei dem die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% eine Kornfraktion $< 0,3$ mm aufweist.
8. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die mittlere Korngröße (d_{50}) der CaO-haltigen Komponente größer als die mittlere Korngröße (d_{50}) der MgO-haltigen Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% ist.
9. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die Korngröße (d_{95}) der CaO-haltigen Komponente größer als die Korngröße (d_{95}) der MgO-haltigen Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% ist.
10. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße < 1 mm aufweist.
11. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße $< 0,3$ mm aufweist.

- 13 -

12. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Fe_2O_3 -Gehalt $> 1,5$ Gew.-%.
13. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Fe_2O_3 -Gehalt > 2 Gew.-%.
14. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Anteil einer MgO-CaO-Schmelzkorn-Komponente.
15. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die Oxidanalyse mindestens eines der folgenden Oxide aufweist: MnO , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 .
16. Ungebrannter keramischer Formkörper aus einem Versatz nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und einem Bindemittel.
17. Gebrannter keramischer Formkörper, hergestellt aus einem ungebrannten keramischen Formkörper gemäß Anspruch 16 nach Brand bei einer Temperatur $> 1.400^\circ \text{C}$.
18. Formkörper nach Anspruch 17 mit einer Rohdichte $> 3 \text{ g/cm}^3$.
19. Formkörper nach Anspruch 17 mit einer offenen Porosität $< 14 \text{ Vol.-%}$.
20. Formkörper nach Anspruch 17 mit einem Prüfwert $T_{0,5}$ gemäß DIN-EN 993-8 (1997) zwischen 1.400 und 1.700°C .
21. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 17 zur Auskleidung eines Drehrohrofens.

1/1

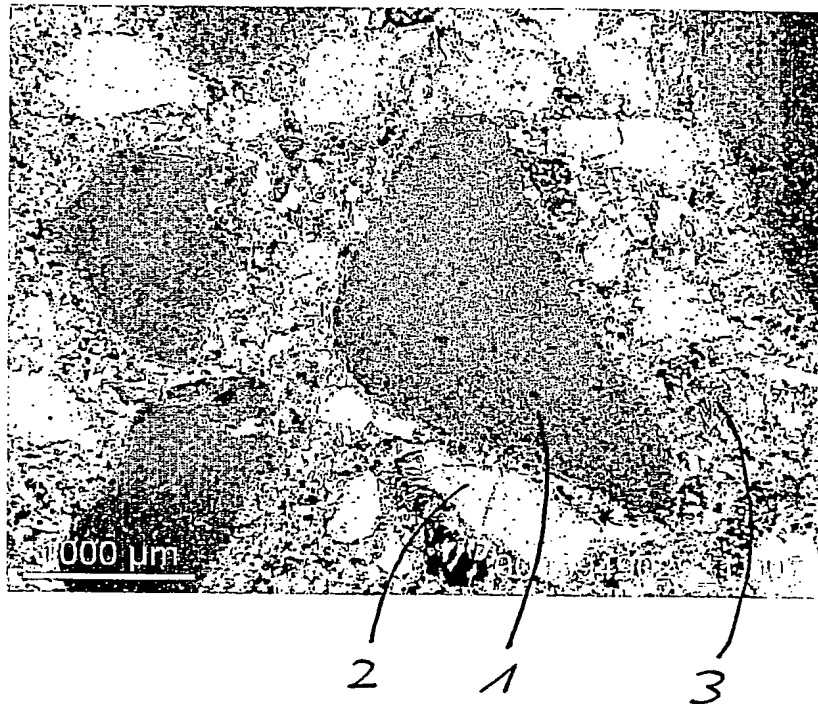


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/043 F27B7/00 F27D1/00 B22D41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B F27B F27D B22D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 897 357 A (KAISER ALUMINIUM CHEM CORP) 23 May 1962 (1962-05-23)	1-13, 15-19
Y	page 6, line 49 - page 7, line 18; claims 1,18	14,21
X	US 3 210 205 A (SHURTZ ROBERT F) 5 October 1965 (1965-10-05) Formulation 1	1-13, 15-17
X	GB 668 187 A (CANADIAN REFRACTORIES LTD) 12 March 1952 (1952-03-12) example 3	1-3, 10-13, 15-20
X	GB 938 040 A (CANADIAN REFRACTORIES LTD) 25 September 1963 (1963-09-25) examples 1-3	1-13, 15-17
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2004

Date of mailing of the international search report

23/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13823

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 019 995 A (KAISER ALUMINIUM CHEM CORP) 10 December 1980 (1980-12-10) claim 1; example 1	21
Y	US 3 948 671 A (GUILLE DONALD L ET AL) 6 April 1976 (1976-04-06) example 1	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13823

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 897357	A	23-05-1962	NONE	
US 3210205	A	05-10-1965	DE 1471012 A1 GB 976537 A LU 41397 A1	29-05-1969 25-11-1964 16-03-1963
GB 668187	A	12-03-1952	NONE	
GB 938040	A	25-09-1963	NONE	
EP 0019995	A	10-12-1980	AU 5768380 A CA 1128554 A1 EP 0019995 A1 JP 55143376 A	30-10-1980 27-07-1982 10-12-1980 08-11-1980
US 3948671	A	06-04-1976	NONE	